

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juli 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/059978 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/10,
18/08, 18/66, 18/32, C09J 175/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00456

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Januar 2003 (17.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
02001289.4 18. Januar 2002 (18.01.2002) EP
02016729.2 26. Juli 2002 (26.07.2002) EP
02016755.7 26. Juli 2002 (26.07.2002) EP

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BURCKHARDT, Urs [CH/CH]; Allenmoosstrasse 66, CH-8057 Zürich (CH). STADELMANN, Ursula [CH/CH]; Schürliweg 8, CH-8046 Zürich (CH). KONSTANZER, Martin [CH/CH]; Altstetterstrasse 107, CH-8048 Zürich (CH).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TWO-CONSTITUENT POLYURETHANE COMPOSITION HAVING HIGH EARLY STRENGTH

(54) Bezeichnung: ZWEIKOMPONENTIGE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG MIT HOHER FRÜHFESTIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a two-constituent composition, wherein the first constituent (A) contains at least one polyurethane prepolymer which has isocyanate end groups and is produced from at least one aromatic polyisocyanate and at least one polyol, and at least one polyaldimine which can be obtained from at least one polyamine having aliphatic primary amino groups and at least one aldehyde which, in position α in relation to the carbonyl group, does not have any C-H groups. The second constituent (B) contains water which is bound to a carrier material. The inventive composition is characterised in that it exhibits a high early strength, and hardens quickly, thus not forming any bubbles.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine zweikomponentige Zusammensetzung, bei welcher die erste Komponente (A) mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, und mindestens ein Polyaldimin, welches erhältlich ist aus einem mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd, der in α -Stellung zur Carbonylgruppe keine C-H-Gruppierung aufweist, enthält, sowie bei welcher die zweite Komponente (B) Wasser an ein Trägermaterial gebunden enthält. Die Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass sie eine hohe Frühfestigkeit aufweist, schnell aushärtet und dennoch keine Blasen bildet.

WO 03/059978 A1

BEST AVAILABLE COPY

5

ZWEIKOMPONENTIGE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG MIT HOHER FRÜHFESTIGKEIT

Technisches Gebiet

10 Die Erfindung betrifft zweikomponentige Polyurethanzusammensetzungen mit einer hohen Frühfestigkeit, bestehend aus einer ersten Komponente (A), welche auch allein durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit aushärtet, und einer zweiten Komponente (B), welche an ein Trägermaterial gebundenes Wasser enthält.

15

Stand der Technik

Polyurethanzusammensetzungen werden unter anderem eingesetzt für verschiedenartige Verklebungen, Abdichtungen und Beschichtungen. Speziell geeignet sind sie für Verklebungen oder Abdichtungen, welche eine Elastizität
20 der Klebeverbindung erfordern. Für gewisse Klebeanwendungen ist es erforderlich, dass die Klebeverbindung schon kurz nach der Applikation des Klebstoffes einer mechanischen Belastung ausgesetzt wird, beispielsweise weil die verklebten Bauteile bewegt werden, oder weil eine allfällige Fixierung entfernt werden soll. Um solche frühzeitigen Belastungen zu ermöglichen, ist
25 es für einen Klebstoff vorteilhaft, wenn er eine hohe Frühfestigkeit aufweist; das heisst, die Klebeverbindung ist bis zu einem gewissen Grad belastbar, noch bevor eine vollständige Aushärtung erfolgt ist. Praxistaugliche Anforderungen an die Frühfestigkeit bezüglich Zeitpunkt und mechanische Belastung variieren je nach Anwendung sehr stark und hängen ab vom
30 konkreten Fertigungsprozess, dem Gewicht der verklebten Bauteile sowie der Art der mechanischen Belastung.

Mit konventionellen zweikomponentigen Polyurethansystemen lassen sich hohe Frühfestigkeiten erreichen, und zwar besonders dann, wenn sie in

ihrer zweiten Komponente primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten. Solche zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen sind jedoch aufwändig in der Handhabung, da einerseits das festgelegte Mischungsverhältnis der beiden Komponenten sehr genau eingehalten werden muss und
5 andererseits die Vermischung der Komponenten sehr gut und homogen erfolgen muss. Anderenfalls entsteht eine mangelhafte Verklebung, welche die erforderlichen Festigkeiten bei weitem nicht erreicht, oder das System härtet überhaupt nicht aus. Die Vermischung der beiden Komponenten muss aufgrund der sehr hohen Reaktivität der Aminogruppen gegenüber den Iso-
10 cyanatgruppen überdies sehr rasch und effizient erfolgen und erlaubt keine Prozessunterbrüche, weil der Mischer sonst verstopft. Die hohe Reaktivität führt auch zu einer sehr schnellen Aushärtung und damit zu sehr kurzen Verarbeitungszeiten (Topfzeiten und Offenzeiten), wodurch eine sorgfältige Verarbeitung je nach Anwendung erschwert oder sogar verunmöglicht werden kann.

15 Einfacher in der Handhabung sind einkomponentige Polyurethanzusammensetzungen. Sie enthalten Polyurethanprepolymere mit Isocyanatendgruppen, welche bei Kontakt mit Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit reagieren und somit vernetzen. Da die Aushärtung durch den Kontakt mit Luftfeuchtigkeit erfolgt, härten diese Systeme von aussen nach innen aus,
20 wobei die Aushärtungsgeschwindigkeit gegen innen abnimmt, da das für die Aushärtung erforderliche Wasser durch die zunehmend dicker werdende ausgehärtete Materialschicht hindurchdiffundieren muss. Wegen der relativ langsamen Aushärtung lassen sich mit solchen einkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen nur unbefriedigende Frühfestigkeiten erreichen.

25 Um das Problem der geringen Verfügbarkeit von Wasser und damit langsamen Aushärtung in einer einkomponentigen Polyurethanzusammensetzung zu lösen, wurden Systeme entwickelt, in denen Wasser in Form einer wasserhaltigen zweiten Komponente zu einer einkomponentigen Polyurethanzusammensetzung eingemischt wird, beschrieben beispielsweise
30 in EP 0 678 544. Diese Systeme verfügen nun zwar über eine deutlich erhöhte Aushärtungsgeschwindigkeit; sie weisen aber den gravierenden Nachteil auf, dass sie bei der Aushärtung zur Ausbildung von störenden Blasen neigen, welche die Festigkeit und das Adhäsionsverhalten beispielsweise einer

Klebeverbindung negativ beeinflussen können. Das Auftreten von Blasen ist ein generelles Problem von isocyanathaltigen Systemen, welche mit Wasser aushärten, da bei der Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und Wasser Kohlendioxid-Gas (CO_2) freigesetzt wird. Dieses kann sich, bei schneller Freisetzung und ungenügender Löslichkeit in der Zusammensetzung oder zu langsamer Diffusion durch diese hindurch nach aussen, in Form von Gasblasen ansammeln, wodurch das ausgehärtete Material mehr oder weniger stark aufgeschäumt wird, was oft zu einer empfindlichen Störung der Gebrauchseigenschaften führt.

10 US 4,469,857 beschreibt ein zweikomponentiges Polyurethansystem, welches in der isocyanathaltigen ersten Komponente, welche auch allein durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit aushärtet, Polyenamine als blockierte Härtungsmittel enthält. Polyenamine weisen jedoch generell den Nachteil auf, dass die Lagerstabilität in Kombination mit isocyanathaltigen Verbindungen
15 ungenügend ist, insbesondere in Kombination mit reaktiven aromatischen Isocyanaten wie beispielsweise MDI und TDI.

 US 5,194,488 beschreibt einen zweikomponentigen Polyurethan-dichtstoff für das Verkleben von Autoscheiben mit einer schnellen Aushärtung bei einer relativ langen Verarbeitungszeit, welcher aus einer isocyanathaltigen
20 ersten Komponente mit einem blockierten Härtungsmittel und einer wasserhaltigen zweiten Komponente besteht, welche das Wasser verzögert freisetzt. Als blockiertes Härtungsmittel wird bevorzugt ein amingefülltes Molekularsieb oder ein Enamin oder Ketimin oder Oxazolidin verwendet. Die Verwendung amingefüllter Molekularsiebe als blockiertes Härtungsmittel in
25 Isocyanatgruppen-enthaltenden Polyurethanzusammensetzungen führt erfahrungsgemäss zu einer deutlichen Blasenbildung bei der Aushärtung. Weiterhin bietet die Verwendung von Molekularsieben nur einen engen Spielraum für die Auswahl der einsetzbaren Polyamine, da deren Grösse auf die Porengrösse des Molekularsiebs abgestimmt sein muss. Deshalb kommen
30 nur kleine Diamine wie Ethylendiamin in Frage. Solche Amine üben einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzung aus; insbesondere wird die Steifigkeit (E-Modul) stark erhöht, was besonders für weichelastische Verklebungen oder Abdichtungen

unerwünscht ist. Die Verwendung von Enaminen oder Ketiminen oder Oxazolidinen als blockierte Härtungsmittel in isocyanathaltigen Systemen führt andererseits zu Problemen mit der Lagerstabilität der isocyanathaltigen ersten Komponente, insbesondere wenn reaktive aromatische Isocyanate wie
5 beispielsweise MDI und TDI vorhanden sind.

Praxistaugliche Systeme, in welchen eine wasserhaltige oder eine Wasser freisetzende Paste zu einer mit Feuchtigkeit auch allein aushärtenden, aromatische Isocyanate enthaltenden Polyurethanzusammensetzung gemischt wird und die bei der Aushärtung keine Blasen bilden und eine hohe
10 Frühfestigkeit aufweisen, sind bisher nicht bekannt.

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche eine hohe
15 Frühfestigkeit aufweist, schnell aushärtet und dennoch keine Blasen bildet.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch eine zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung erreicht werden kann, bei welcher die erste Komponente (A) mindestens ein Polyurethanprepolymer mit
20 Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, und mindestens ein Polyaldimin, welches erhältlich ist aus einem mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd, der in α -Stellung zur Carbonylgruppe keine C-H-Gruppierung aufweist, enthält, sowie
25 bei welcher die zweite Komponente (B) Wasser an ein Trägermaterial gebunden enthält.

Mit einer solchen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung können praxistaugliche Systeme formuliert werden, die eine hohe
30 Frühfestigkeit erreichen und schnell aushärten, ohne dass Blasen entstehen. Weiterhin zeigte sich unerwarteterweise, dass solche zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen trotz ihrer raschen Aushärtung eine ausgezeichnete Haftung auf diversen Festkörperoberflächen zeigen. Dies ist

umso überraschender, als schnell aushärtende reaktive Polyurethansysteme erfahrungsgemäss eine bedeutend schlechtere Haftung aufweisen als langsam aushärtende. Ausserdem bildet bereits die erste Komponente (A) allein eine praxistaugliche, einkomponentige Polyurethanzusammensetzung, welche
5 durch Luftfeuchtigkeit ausgehärtet werden kann. Die mechanischen Eigenschaften nach Aushärtung der langsam durch Luftfeuchtigkeit ausgehärteten einkomponentigen Polyurethanzusammensetzung, entsprechend der ersten Komponente (A) der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung, sind dabei vergleichbar gut wie die der
10 erfindungsgemässen zweikomponentigen Zusammensetzung, bei der an ein Trägermaterial gebundenes Wasser zu einer schnellen Aushärtung führt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine zweikomponentige
15 Zusammensetzung, bei welcher die erste Komponente (A) mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen, welches aus mindestens einem aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyol hergestellt wird, und mindestens ein Polyaldimin, welches erhältlich ist aus mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens
20 einem Aldehyd, der in α -Stellung zur Carbonylgruppe keine C-H-Gruppierung aufweist, enthält, sowie bei welcher die zweite Komponente (B) Wasser an ein Trägermaterial gebunden enthält.

Unter „Poly“ in „Polyaldimin“, „Polyol“, „Polyisocyanat“, „Polyamin“
25 werden im vorliegenden Dokument Moleküle verstanden, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

Der Begriff „Polyurethan“ umfasst im vorliegenden Dokument sämtliche Polymere, welche nach dem Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren hergestellt werden. Dies schliesst auch solche Polymere ein, die nahezu oder gänzlich frei
30 sind von Urethangruppen, wie Polyether-Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyharnstoffe, Polyharnstoffe, Polyester-Polyharnstoffe, Polyisocyanurate, Polycarbodiimide, usw.

Der Begriff „Polyamine mit aliphatischen primären Aminogruppen“ bezeichnet im vorliegenden Dokument stets Verbindungen, die formal zwei oder mehr NH_2 -Gruppen enthalten, die an einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest gebunden sind. Sie unterscheiden sich damit von den aromatischen Aminen, in welchen die Aminogruppen direkt an einen aromatischen Rest gebunden sind, wie beispielsweise in Anilin oder 2-Aminopyridin.

Der Begriff „Aldehyd, der in α -Stellung zur Carbonylgruppe keine C-H-Gruppierung aufweist“ bezeichnet im vorliegenden Dokument einen Aldehyd oder eine Formylgruppen-haltige Verbindung, bei welchen das in α -Stellung (2-Stellung) zur Formylgruppe stehende Kohlenstoffatom keine Bindung zu einem Wasserstoffatom aufweist. Mit anderen Worten handelt es sich hier um einen Aldehyd, der nicht enolisierbar ist, d.h. der keine Keto-Enol-Tautomerie aufweist.

Das Polyaldimin ist herstellbar aus mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd durch eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser. Solche Kondensationsreaktionen sind bestens bekannt und beschrieben, beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. XI/2, Seite 73 ff.

Als Polyamine mit aliphatischen primären Aminogruppen zur Herstellung des Polyaldimins kommen die in der Polyurethanchemie bekannten Polyamine in Frage, wie sie unter anderem für zweikomponentige Polyurethane verwendet werden. Als Beispiele seien die folgenden erwähnt: Aliphatische Polyamine wie Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin und Mischungen davon, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-amino-propyl)amin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethylendiamin, cycloaliphatische Polyamine

wie 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan und Mischungen davon, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, 1-Cyclohexylamino-3-aminopropan, 2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 1,4-Diamino-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCD), 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligomere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, erhältlich beispielsweise unter dem Namen Jeffamine[®] (hergestellt von Huntsman Chemicals), sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

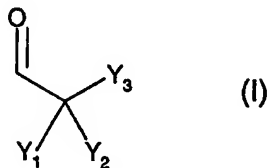
Bevorzugte Polyamine sind 1,6-Hexamethylendiamin, MPMD, DAMP, IPDA, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 1,4-Diamino-2,2,6-trimethylcyclohexan, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, insbesondere Jeffamine[®] EDR-148, Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400 und Jeffamine[®] T-403, sowie insbesondere Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Polyamine.

25

Das in der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthaltene Polyaldimin ist erhältlich aus mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und aus mindestens einem Aldehyd. Es ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung, dass dieser Aldehyd in α -Stellung zur Carbonylgruppe keine C-H-Gruppierung aufweist. Es sind dementsprechend alle solche Aldehyde geeignet, die nicht enolisieren können und demzufolge die daraus hergestellten Polyaldimine keine Enamine bilden können.

30

In einer ersten Ausführungsform werden Aldehyde der folgenden Formel (I) verwendet:



5 Einerseits stellen hierbei Y_1 , Y_2 , Y_3 unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylalkyl-Gruppen dar, die gegebenenfalls jeweils substituiert sein können.

Andererseits kann Y_1 eine Oxy-Gruppe $O-Y_4$ darstellen, wobei Y_4 eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl- oder Arylalkyl- oder Aryl-Gruppe darstellt,
 10 und Y_2 und Y_3 unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylalkyl-Gruppen darstellen, die gegebenenfalls jeweils substituiert sein können.

Schliesslich können Y_1 und Y_2 miteinander zu einem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring verbunden sein, welcher eine Ringgrösse zwischen 5 und 8, bevorzugt 6, Atomen, und gegebenenfalls eine oder zwei einfach
 15 ungesättigte Bindungen aufweist.

Beispiele für Aldehyde der Formel (I) sind 2,2-Dimethylpropanal, 2-Cyclopentylpropanal, 2-Cyclohexylpropanal, 2,2-Diethylbutanal, 3-Methoxy- und 3-Ethoxy- und 3-Propoxy- und 3-Isopropoxy und 3-Butoxy-2,2-
 20 dimethylpropanal, 3-(2-Ethylhexoxy)-2,2-dimethylpropanal, Ester aus 2-Formyl-2-methylpropionsäure und Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol und 2-Ethylhexanol, Ether aus 2-Hydroxy-2-methylpropanal und Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol und 2-Ethylhexanol, Ester aus 2-Hydroxy-2-methylpropanal und
 25 Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und 2-Ethylhexansäure.

In einer weiteren Ausführungsform werden Aldehyde der folgenden Formel (II) verwendet:

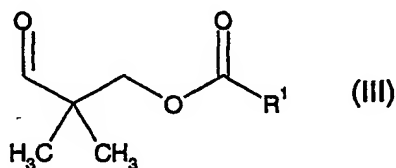


wobei Y_5 eine, gegebenenfalls substituierte, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe darstellt, welche eine Ringgrösse zwischen 5 und 8, bevorzugt 6, 5 Atomen aufweist. Die Heteroatome im Heteroaryl-Ring sind vorzugsweise Stickstoff und Sauerstoff.

Beispiele für Aldehyde der Formel (II) sind Benzaldehyd, 2- und 3- und 4-Tolualdehyd, 4-Ethyl- und 4-Propyl- und 4-Isopropyl und 4-Butyl-
 10 benzaldehyd, 2,4-Dimethylbenzaldehyd, 2,4,5-Trimethylbenzaldehyd, 4-Acetoxybenzaldehyd, 4-Anisaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2- und 3- und 4-Formylpyridin, 2-Furfuraldehyd, 1- und 2-Naphthylaldehyd, 3- und 4-Phenyloxybenzaldehyd; Chinolin-2-carbaldehyd und dessen 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Stellungsisomere, Anthracen-9-carbaldehyd.

15

In einer weiteren Ausführungsform werden Aldehyde der folgenden Formel (III) verwendet:

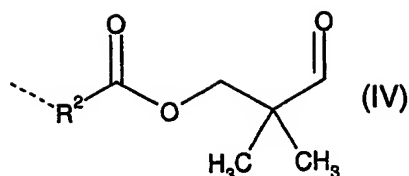


20 Für R^1 sind 3 Möglichkeiten vorhanden:

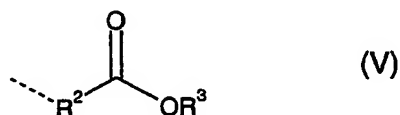
R^1 steht einerseits für eine lineare oder verzweigte Alkylkette, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette.

25

R^1 steht andererseits für einen Rest der folgenden Formel (IV):



R^1 steht schliesslich für einen Rest der folgenden Formel (V):



5 R^2 steht hierbei für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylenkette, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffkette.

10 R^3 steht für eine lineare oder verzweigte Alkylkette.

Beispiele für bevorzugte Aldehyde der Formel (III) sind 2,2-Dimethyl-3-formoxy-propanal, 2,2-Dimethyl-3-acetoxy-propanal, 2,2-Dimethyl-3-propion-
oxy-propanal, 2,2-Dimethyl-3-butyroxy-propanal 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-
15 propanal, 2,2-Dimethyl-3-(2-ethylhexanoyloxy)-propanal und die im folgenden
als besonders bevorzugt aufgeführten Aldehyde.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Aldehyde
der Formel (III) verwendet, deren Reste R^1 , R^2 und R^3 folgendermassen
20 eingeschränkt sind:

R^1 steht für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 11 bis 30
Kohlenstoff-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, ins-
besondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder
25 mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 11
bis 30 Kohlenstoff-Atomen, oder für einen Rest der Formel (IV) oder (V).

Hierbei steht R^2 für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 2 bis 16 Kohlenstoff-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder
5 cyclische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 Kohlenstoff-Atomen.

Hierbei steht R^3 für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen.

Diese Ausführungsform der Erfindung ermöglicht es, Polyurethan-
10 zusammensetzungen ohne störenden Geruch herzustellen. Dies ist äusserst vorteilhaft für Anwendungen im Innenbereich von Bauwerken und Fahrzeugen oder bei grossflächigen Anwendung.

In einer bevorzugten Herstellmethode des Aldehyds der Formel (III)
15 wird 3-Hydroxypivalaldehyd, welches beispielsweise aus Formaldehyd (oder Paraformaldehyd) und Isobutyraldehyd, gegebenenfalls in situ, hergestellt werden kann, mit einer Carbonsäure, insbesondere einer langkettigen Fettsäure, zum entsprechenden Ester umgesetzt, nämlich entweder mit Carbonsäure R^1 -COOH zum entsprechenden Carbonsäureester von 3-Hydroxypivalaldehyd; und / oder mit einem Dicarbonsäuremonoalkylester $HOOC-R^2$ -
20 $COOR^3$ zum Aldehyd der Formel (III) mit dem Rest R^1 nach Formel (V); und / oder mit einer Dicarbonsäure $HOOC-R^2$ -COOH zum Aldehyd der Formel (III), in diesem Falle ein Dialdehyd, mit dem Rest R^1 nach Formel (IV). Die Formeln (IV) und (V) und R^1 , R^2 und R^3 haben dabei die bereits beschriebene
25 Bedeutung. Diese Veresterung kann ohne die Verwendung von Lösemitteln nach bekannten Methoden erfolgen, beschrieben beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. VIII, Seiten 516 – 528.

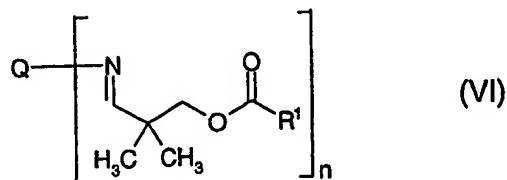
Im Fall der Verwendung von Dicarbonsäuren wird ein Gemisch aus den Aldehyden der Formel (III) mit den Resten R^1 nach Formel (IV) und nach
30 Formel (V) erhalten, wenn beispielsweise zuerst ein Teil der Carbonsäuregruppen mit 3-Hydroxypivalaldehyd verestert wird, und anschliessend die restlichen Carbonsäuregruppen mit einem Alkylalkohol (R^3 -OH) verestert

werden. Ein solches Gemisch kann zur Herstellung des Polyaldimins direkt weiterverwendet werden.

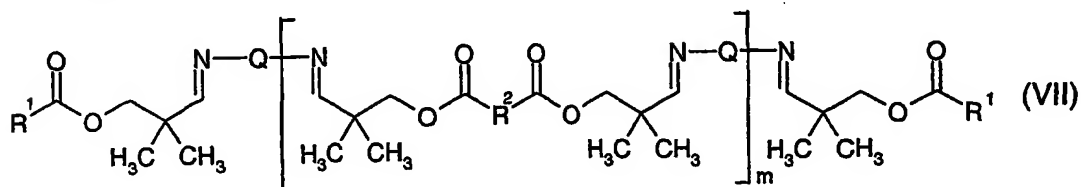
Geeignete Carbonsäuren zur Veresterung mit 3-Hydroxypivalaldehyd sind sowohl kurzkettige als auch langkettige Carbonsäuren. Beispiele für
 5 geeignete kurzkettige Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und 2-Ethylcapronsäure. Insbesondere geeignet sind langkettige Carbonsäuren wie beispielsweise: Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure,
 10 Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, 3,6,9-Trioxaundecandisäure und ähnliche Derivate von Polyethylenglykol,
 15 dehydrierte Ricinolsäuren, sowie Fettsäuren aus der technischen Verseifung von natürlichen Ölen und Fetten wie beispielsweise Rapsöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Ölbaumöl, Kokosnussöl, Ölpalmkernöl und Ölpalmöl.

Bevorzugt sind Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure,
 20 Azelainsäure und Sebacinsäure und technische Gemische von Fettsäuren, welche diese Säuren enthalten.

Durch die Umsetzung mindestens eines Polyamins mit aliphatischen primären Aminogruppen mit mindestens einem Aldehyd der Formel (III)
 25 entstehen beispielsweise Polyaldimine der schematischen Formeln (VI) und (VII),



wobei n für 2, 3 oder 4 steht und Q den Rest eines Polyamins mit aliphatischen primären Aminogruppen nach Entfernung aller primären Aminogruppen darstellen soll; und



- 5 wobei m für eine ganze Zahl von 0 bis 10 steht und Q in demselben Molekül gleich oder verschieden ist und jeweils den Rest eines Polyamins mit aliphatischen primären Aminogruppen nach Entfernung aller primären Aminogruppen darstellen soll. Die Reste R¹ und R² in den Formeln (VI) und (VII) haben dabei die bereits beschriebene Bedeutung.
- 10 Wird ein Dialdehyd der Formel (III) mit dem Rest R¹ nach Formel (IV) für die Herstellung eines Polyaldimins verwendet, so wird dieser vorteilhaft entweder in einer Mischung mit einem Monoaldehyd der Formel (III) eingesetzt, und zwar in einem solchen Mengenverhältnis, dass für das Polyaldimin aus Formel (VII) für m im Mittel Werte im Bereich von 1 bis 10
- 15 erhalten werden; oder er wird so dosiert, dass ein Überschuss an Aldehydgruppen im Verhältnis zu den Aminogruppen bei der Herstellung des Polyaldimins vorhanden ist, wobei der Aldehyd-Überschuss so gewählt wird, dass für das Polyaldimin aus Formel (VII) für m ebenfalls im Mittel Werte im Bereich von 1 bis 10 erhalten werden. Auf beide Arten wird ein Gemisch
- 20 oligomerer Polyaldimine mit einer gut handhabbaren Viskosität erhalten.

Als Polyaldimin können auch Mischungen verschiedener Polyaldimine verwendet werden, insbesondere auch Mischungen verschiedener

25 Polyaldimine hergestellt mit Hilfe von verschiedenen Polyaminen mit primären aliphatischen Aminogruppen, umgesetzt mit verschiedenen oder gleichen Aldehyden der Formel (I), (II) oder (III). Es kann auch durchaus vorteilhaft sein, Mischungen von Polyaldiminieren herzustellen, indem Mischungen von

Polyaminen mit unterschiedlicher Anzahl primärer aliphatischer Aminogruppen eingesetzt werden.

Für die Herstellung des Polyaldimins wird der Aldehyd in Bezug auf die
5 primären Aminogruppen des Polyamins stöchiometrisch oder in
stöchiometrischem Überschuss eingesetzt.

Die erfindungsgemässe zweikomponentige Polyurethanzusammenset-
10 zung enthält in der ersten Komponente (A) mindestens ein Polyurethanpre-
polymer mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem
aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyol.

Diese Umsetzung kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das
Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50
15 °C bis 100 °C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren,
zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat so dosiert ist, dass
dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen des Polyols
im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind. Der Überschuss an
Polyisocyanat wird so gewählt, dass im resultierenden Polyurethanprepolymer
20 nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an freien
Isocyanatgruppen von 0.1 bis 15 Gewichts-%, bevorzugt 0.5 bis 5 Gewichts-%,
bezogen auf das gesamte Polyurethanprepolymer, verbleibt. Gegebenenfalls
kann das Polyurethanprepolymer unter Mitverwendung von Lösemitteln oder
25 Weichmachern hergestellt werden, wobei die verwendeten Lösemittel oder
Weichmacher keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten.

Als Polyole für die Herstellung des Polyurethanprepolymers können
beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder beliebige
Mischungen davon eingesetzt werden:

30

-Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche
Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-
Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, eventuell

polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen wie beispielsweise Wasser, Ammoniak oder Verbindungen mit mehreren OH- oder NH-Gruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethyloethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten.

Besonders geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole, insbesondere Polyoxypropylendiole oder Polyoxypropylentriole.

Speziell geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 30'000 g/mol, sowie Polyoxypropylendiole und -trirole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8'000 g/mol.

Ebenfalls besonders geeignet sind sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -trirole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Unter ‚Molekulargewicht‘ oder ‚Molgewicht‘ versteht man im vorliegenden Dokument stets das Molekulargewichtsmittel M_n .

30

-Hydroxyfunktionelle Polybutadiene.

-Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten
5 Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie
10 beispielsweise ϵ -Caprolacton.

-Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind.

15

Diese genannten Polyole weisen ein mittleres Molekulargewicht von 250 bis 30'000 g/mol und eine mittlere OH-Funktionalität im Bereich von 1.6 bis 3 auf.

20 Zusätzlich zu diesen genannten Polyolen können niedrigmolekulare zwei- oder mehrwertige Alkohole wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole,
25 Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, dimere Fettalkohole, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole und andere höherwertige Alkohole, niedrigmolekulare Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten zwei- und mehrwertigen Alkohole sowie Mischungen der vorgenannten Alkohole bei der
30 Herstellung des Polyurethanprepolymers mitverwendet werden.

Für die Herstellung des Polyurethanprepolymers werden handelsübliche aromatische Polyisocyanate verwendet. Als Beispiele seien die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Polyisocyanate erwähnt:

2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die stellungsisomeren Diphenylmethandiisocyanate, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate. Besonders bevorzugt sind MDI und TDI.

Das Polyurethanprepolymer und das Polyaldimin werden miteinander vermengt, wobei das Polyaldimin in einer Menge von 0.1 bis 1.1 Äquivalenten Aldimingruppen pro Äquivalent Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymers dosiert wird. Zusätzlich kann ein Katalysator für die Hydrolyse des Polyaldimins zugegeben werden, beispielsweise eine organische Carbonsäure wie Benzoesäure oder Salicylsäure, ein organisches Carbonsäureanhydrid wie Phthalsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, ein Silylester organischer Carbonsäuren, eine organische Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure oder 4-Dodecylbenzolsulfonsäure, oder eine andere organische oder anorganische Säure, oder Mischungen der vorgenannten Säuren.

20

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung enthält eine zweite Komponente (B), die Wasser an ein Trägermaterial gebunden enthält. Es ist ein für die Erfindung wesentliches Merkmal, dass das Wasser nicht alleine eingesetzt werden kann. Es muss an ein Trägermaterial gebunden sein. Die Bindung muss allerdings reversibel sein, das heisst, das Wasser muss für die Reaktion mit dem Polyaldimin zugänglich sein.

Die Einmischung der zweiten Komponente (B) zur ersten Komponente (A) führt zu einer sofortigen Verfügbarkeit von Wasser in der gesamten Zusammensetzung, wodurch diese viel schneller aushärtet als eine einkomponentige Zusammensetzung. Da die saubere Aushärtung des isocyanathaltigen Polyurethans mit dem Polyaldimin unter Einfluss von Wasser durch eine stöchiometrische Überdosierung des Wassers in Bezug auf die

30

Isocyanat- und Aldiminingruppen nicht gestört wird, und da eine Unterdosierung des Wassers durch Nachhärtung via Luftfeuchtigkeit kompensiert werden kann, ist das Funktionieren des System wenig abhängig von der Einhaltung eines bestimmten Mischungsverhältnisses zwischen den beiden Komponenten
5 (A) und (B), wie dies in einem konventionellen zweikomponentigen Polyurethansystem der Fall ist. Aus denselben Gründen muss die Vermischung der beiden Komponenten auch nicht ganz homogen erfolgen. Somit lässt sich das erfindungsgemässe zweikomponentige System wesentlich einfacher handhaben. Beispielsweise kann es mit Vorrichtungen appliziert
10 werden, welche für konventionelle zweikomponentige Polyurethansysteme inadäquat wären.

Geeignete Trägermaterialien für die Komponente (B) können Hydrate oder Aquokomplexe sein, insbesondere anorganische Verbindungen, die
15 Wasser in koordinativer Art oder als Kristallwasser gebunden haben. Beispiele für solche Hydrate sind $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Weitere geeignete Trägermaterialien beinhalten poröse Materialien, welche Wasser in Hohlräume einschliessen. Insbesondere handelt es sich hier
20 um spezielle Silicate und Zeolithe. Besonders geeignet sind Kieselgur und Molekularsiebe. Die Grösse der Hohlräume ist dabei so zu wählen, dass sie für die Aufnahme von Wasser optimal sind. Deshalb zeigen sich Molekularsiebe mit der Porengrösse von 4 Å als besonders geeignet.

Eine weitere-Möglichkeit von geeigneten Trägermaterialien sind solche
25 Trägermaterialien, die Wasser in nicht stöchiometrischen Mengen aufnehmen und eine pastöse Konsistenz haben oder Gels bilden. Die Trägermaterialien können anorganisch oder organisch sein. Beispiele hierfür sind Kieselgele, Tone, wie Montmorillonit, Bentonite, Hectorit, oder Polysaccharide, wie Zellulose und Stärke, oder Polyacrylsäuren, die auch unter dem Begriff „Super-
30 Absorber“ bekannt sind und beispielsweise in der Herstellung von Hygieneartikel zum Einsatz gebracht werden. Weiterhin sind ionische Gruppen tragende Trägermaterialien geeignet. Besonders bevorzugt als Trägermaterialien sind Polyurethanpolymere mit Carboxylgruppen oder

Sulfonsäuregruppen als Seitenketten respektive deren Salze, insbesondere deren Ammoniumsalze. Diese Trägermaterialien können Wasser aufnehmen und binden, bis die Wasseraufnahme-Kapazität erschöpft ist.

Die besonders bevorzugten Polyurethanpolymere mit Carboxylgruppen
5 oder Sulfonsäuregruppen respektive deren Salze als Seitenketten können beispielsweise aus Polyisocyanaten und Polyolen, welche Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, erhalten werden. Die Säuregruppen können anschliessend beispielsweise im ausreagierten Zustand mit Basen, insbesondere tertiären Aminen, neutralisiert werden. Die Eigenschaften des
10 Trägermaterials sind stark abhängig von den verwendeten funktionellen Polyolen und Polyisocyanaten. Insbesondere ist auf die Hydrophilie beziehungsweise Hydrophobie der gewählten Isocyanate und Polyole zu achten. Es hat sich gezeigt, dass vor allem kurzkettige Polyole sehr geeignete Trägermaterialien ergeben.

15 Für die erfindungsgemässen Zusammensetzung ist es wichtig, dass die Menge des in der zweiten Komponente (B) vorhandenen Wassers die Aufnahmekapazität des Trägermaterials nicht überschreitet. Die zweite Komponente (B) muss stets, auch nach längerem Lagern, als homogenes Gel oder eine homogene Paste vorliegen und darf keine wesentlichen Mengen von
20 flüssigem Wasser abscheiden.

Für schnelle Reaktionen sind diejenigen Trägermaterialien zu bevorzugen, die das gebundene Wasser rasch abgeben können. Aus diesem Grund sind vor allem organische Polymere mit ionischen Gruppen als Trägermaterialien sehr geeignet.

25

Die Freisetzung des Wassers erfolgt bevorzugt bei Raumtemperatur und tiefer. Es kann jedoch auch gewünscht sein, dass die Freisetzung erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Die Freisetzungstemperatur kann durch die Wahl des Trägermaterials stark beeinflusst werden.

30

Das Verhältnis von eingesetzten Äquivalenten Wasser zu eingesetzten Äquivalenten Aldimingruppen beträgt vorzugsweise 0.5 bis 10.0, insbesondere 1.0 bis 5.0.

In den beschriebenen Polyurethanzusammensetzungen können zusätzlich unter anderem folgende, in der Polyurethanindustrie wohlbekannte Hilfs- und Zusatzmittel vorhanden sein:

Weichmacher, beispielsweise Ester organischer Carbonsäuren oder deren Anhydride, Phthalate, wie beispielsweise Dioctylphthalat oder Diisodecylphthalat, Adipate, wie zum Beispiel Dioctyladipat, Sebacate, organische Phosphor- und Sulfonsäureester, Polybutene und andere, mit Isocyanaten nicht reagierende Verbindungen; Reaktivverdünner und Vernetzer, beispielsweise aliphatische Isocyanate wie beispielsweise 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecamethylen-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Tetramethylxylylen-diisocyanat, Isocyanurate dieser Isocyanate, Oligomere und Polymere dieser Isocyanate sowie ihre Addukte mit Polyolen; Lösemittel; anorganische und organische Füllstoffe, wie zum Beispiel gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Stearaten beschichtet sind, insbesondere feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat, Russe, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren und PVC-Pulver oder Hohlkugeln; Fasern, beispielsweise aus Polyethylen; Pigmente; Katalysatoren wie beispielsweise Organozinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-dichlorid, Dibutylzinn-diäcetylacetonat, Bismut-organische Verbindungen oder Bismut-Komplexe, oder amingruppenhaltige Verbindungen wie beispielsweise 2,2'-Dimorpholinodiethylether, oder andere, in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren für die Reaktion der Isocyanatgruppen; Rheologie-Modifizierer wie beispielsweise Verdickungsmittel, zum Beispiel Harnstoffverbindungen, Polyamidwachse, Bentonite oder pyrogene Kieselsäuren; Haftvermittler, insbesondere Silane wie Epoxysilane, Vinylsilane, Isocyanatosilane und mit Aldehyden zu Aldiminosilanen umgesetzte Aminosilane, sowie oligomere Formen dieser Silane; Trocknungsmittel wie beispielsweise p-Tosylisocyanat und andere reaktive Isocyanate, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe; Stabilisatoren gegen Wärme, Licht- und UV-Strahlung;

flammhemmende Substanzen; oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel oder Entschäumer; Fungizide oder das Pilzwachstum hemmende Substanzen; sowie weitere, in der Polyurethanindustrie üblicherweise eingesetzte Substanzen, wobei dem
5 Fachmann klar ist, ob diese zusätzlichen Substanzen für beide oder nur für je eine der beiden Komponenten (A) und (B) geeignet sind.

Die erfindungsgemässe zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung erlaubt insbesondere auch die Formulierung von weissen
10 Zusammensetzungen, die schnell und ohne die Bildung von Blasen aushärten. Es ist bekannt, dass nach dem Stand der Technik formulierte weisse Systeme oft eine äusserst starke Blasenbildung zeigen.

Die Herstellung und Lagerung der zwei Komponenten, insbesondere
15 der ersten Komponente (A) erfolgt unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Die beiden Komponenten sind getrennt voneinander lagerstabil, d.h. sie können in einer geeigneten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise in einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche, vor ihrer Anwendung während mehreren Monaten bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden, ohne
20 dass sie ihre Anwendbarkeit verlieren. In einer Ausführungsform kann die zweite Komponente (B) in einem wie weiter unten beschriebenen Behälter, der in einem Dosieraufsatz integriert ist, aufbewahrt werden.

Es ist auch möglich, dass die zwei Komponenten in miteinander über Trennwände getrennte Behältern abgefüllt und gelagert werden. Beispiele für
25 solche Behälter sind Koaxial-Kartuschen oder Zwillingskartuschen.

Beim Mischen der beiden Komponenten (A) und (B) hydrolysiert das Polyaldimin zu einem Aldehyd und einem Polyamin, worauf letzteres mit dem isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer reagiert und dieses somit,
30 zumindest partiell, aushärtet.

Das Mischen der beiden Komponenten (A) und (B) erfolgt vorteilhaft kontinuierlich während der Applikation. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Mischen der beiden Komponenten (A) und (B) mittels eines zwei

- ineinander greifende Dosierrotoren enthaltenden Dosieraufsatzes. Solche bevorzugten Dosieraufsätze sind im Detail in der Patentschrift EP 0 749 530 beschrieben. Der Dosieraufsatz wird vorzugsweise für kleinere Anwendungen auf eine handelsübliche Kartusche aufgesetzt, welche die erste Komponente
- 5 (A) enthält, während die zweite Komponente (B) sich in einem Behälter befindet, welcher im Dosieraufsatz integriert ist. Die Dosierung und Mischung erfolgt bei der Applikation in diesem Dosieraufsatz, welcher passiv durch die Druckaufbeschlagung der Kartusche, beispielsweise mittels einer handelsüblichen Kartuschenpresse, betrieben wird.
- 10 Für eine bessere Durchmischung kann zusätzlich ein Statikmischer an der Austrittsöffnung dieses Dosieraufsatzes angebracht werden.

- Für industrielle Anwendungen hingegen kommt vorteilhaft eine Förderung der beiden Komponenten (A) und (B) aus Fässern oder Hobbock-Behältern zum Einsatz. Hierbei werden die beiden Komponenten (A) und (B)
- 15 vorteilhaft mit einem Dosieraufsatz vermischt, welcher sich im Wesentlichen dadurch vom oben beschriebenen Dosieraufsatz unterscheidet, dass er über einen Schlauchanschluss für die zweite Komponente (B) verfügt.

- In einer Ausführungsform erfolgt die Vermischung der beiden
- 20 Komponenten (A) und (B) der Polyurethanzusammensetzung im wesentlichen homogen.

In einer anderen Ausführungsform erfolgt die Vermischung der beiden Komponenten (A) und (B) der Polyurethanzusammensetzung im wesentlichen schichtenartig.

25

- Eine typische Applikation erfolgt, indem zuerst die beiden Komponenten (A) und (B) der Polyurethanzusammensetzung wie beschrieben vermischt werden und anschliessend die vermischte Polyurethanzusammensetzung mit mindestens einer Festkörperoberfläche kontaktiert wird und
- 30 aushärtet. Die Kontaktierung der Festkörperoberfläche erfolgt typischerweise als Auftrag einer Raupe auf die Oberfläche.

Die Vernetzung startet unmittelbar nach dem Mischen der beiden Komponenten (A) und (B). Zusätzliches Wasser, welches die Härtung beeinflussen kann, kann nach der Applikation aus der Umgebung, beispielsweise als Luftfeuchtigkeit, in die applizierte Polyurethanzusammensetzung eindringen.

Wird das Polyaldimin im Unterschuss eingesetzt, d.h. das Verhältnis der Aldimingruppen zu den Isocyanatgruppen unterstöchiometrisch gewählt, so reagieren die überschüssigen Isocyanatgruppen mit dem vorhandenen Wasser aus der zweiten Komponente (B) oder mit Luftfeuchtigkeit.

Die Reaktion des isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanprepolymers mit dem hydrolysierenden Polyaldimin muss nicht notwendigerweise über das Polyamin erfolgen. Selbstverständlich sind auch Reaktionen mit Zwischenstufen der Hydrolyse des Polyaldimins zum Polyamin möglich. Beispielsweise ist es denkbar, dass das hydrolysierende Polyaldimin in der Form eines Halbaminals direkt mit dem isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer reagiert.

Als Folge der oben beschriebenen Reaktionen härtet die Polyurethanzusammensetzung aus.

Die beschriebene Polyurethanzusammensetzung zeichnet sich durch eine hervorragende Frühfestigkeit und rasche, blasenfreie Durchhärtung aus und weist eine äusserst gute Haftung auf diversen Festkörperoberflächen auf, was aufgrund der sehr schnellen Aushärtung durchaus keine Selbstverständlichkeit darstellt, da schnell aushärtende Polyurethanzusammensetzungen erfahrungsgemäss zu Schwächen im Haftungsaufbau neigen. Die beschriebene Polyurethanzusammensetzung verfügt überdies im ausgehärteten Zustand über ausgezeichnete mechanische Eigenschaften. Diese sind vergleichbar mit den mechanischen Eigenschaften einer entsprechenden einkomponentigen Polyurethanzusammensetzung, welche allein durch Luftfeuchtigkeit langsam ausgehärtet wird. Die ausgehärtete zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung verfügt über eine hohe Dehnung und eine hohe Zugfestigkeit, bei Elastizitätsmodulen, welche sich durch Variation der eingesetzten Komponenten wie beispielsweise der Polyole,

Polyisocyanate und Polyamine in einem weiten Bereich an die Bedürfnisse der jeweiligen Applikation angepasst einstellen lassen.

In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnen sich die Aldehyde, welche von Polyaldimin bei dessen Hydrolyse abgespalten werden, dadurch aus, dass sie aufgrund ihres hohen Dampfdruckes in der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung verbleiben, und dass sie dabei keinerlei störenden Geruch verursachen. Im Fall der Verwendung von langkettigen Fettsäuren bewirkt der hydrophobe Fettsäurerest eine geringere Wasseraufnahme der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung, was die Beständigkeit des Polyurethanmaterials gegenüber Hydrolyse erhöht. Zudem bietet ein hydrophober Fettsäurerest bei längerdauerndem Wasserkontakt einen guten Schutz gegen das Auswaschen der Aldehyde aus der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung. Dieses Polyurethansysteme weisen zudem eine gute Lichtstabilität auf.

15

Die beschriebene Polyurethanzusammensetzung ist geeignet als Dichtstoff aller Art, beispielsweise zum Abdichten von Fugen im Bau, als Klebstoff für das Verkleben von diversen Substraten, beispielsweise zum Verkleben von Bauteilen bei der Herstellung von Automobilen, Schienenfahrzeugen, Schiffen oder anderen industriellen Gütern, sowie als Beschichtung oder Belag für diverse Artikel beziehungsweise variable Festkörperoberflächen.

Als Beschichtungen bevorzugt sind Schutzanstriche, Versiegelungen, Schutzbeschichtungen und Primer-Beschichtungen. Unter den Belägen sind besonders Bodenbeläge als bevorzugt zu nennen. Solche Beläge werden hergestellt, indem typischerweise eine reaktive Zusammensetzung auf den Untergrund gegossen und egalisiert wird, wo sie zu einem Bodenbelag aushärtet. Beispielsweise werden solche Bodenbeläge für Büros, Wohnbereiche, Spitäler, Schulen, Lagerhallen, Parkgaragen und andere private oder industrielle Anwendungen verwendet. Diese Anwendungen sind grossflächig, was selbst bei Anwendungen im Aussenbereich zu arbeitshygienischen Schwierigkeiten und / oder Geruchsbelästigungen führen kann. Weiterhin wird ein Grossteil der Fussbodenbeläge im Innenbereich

appliziert. Deshalb stellt der Geruch bei Bodenbelägen generell ein grosses Problem dar.

Die Polyurethanzusammensetzung wird mit der Oberfläche eines beliebigen Untergrundes zumindest partiell kontaktiert. Bevorzugt ist eine gleichmässige Kontaktierung in Form eines Dicht- oder Klebstoffes, einer Beschichtung oder eines Belages, und zwar in den Bereichen, welche für den Einsatz eine Verbindung in Form einer Verklebung oder Dichtung benötigen oder aber deren Untergrund abgedeckt sein soll. Es kann durchaus nötig sein, dass der Untergrund bzw. der zu kontaktierende Artikel im Vorfeld des Kontaktierens einer physikalischen und / oder chemischen Vorbehandlung unterzogen werden muss, beispielsweise durch Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösemitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen oder Primern, oder dem Aufbringen einer Haftbrücke oder eines Sealers.

15

Beispiele

Verwendete Polyole:

Acclaim® 4200 N (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 4000, OH-Zahl ca. 28 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.005 mEq/g.

Caradol® MD34-02 (Shell): Nichtlineares Polypropylenoxidpolyethylenoxid-Polyol, Ethylenoxid-terminiert, mit theoretischer OH-Funktionalität 3, mittlerem Molekulargewicht ca. 4900, OH-Zahl ca. 35 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.08 mEq/g.

25

Caradol® ED56-11 (Shell): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 2000, OH-Zahl ca. 56 mg KOH/g.

30

Herstellung der Polyaldimine:

Polyaldimin A1

In einem Rundkolben wurden 62.0 g α,ω -Polyoxypropylendiamin (Jeffamine® D-230, Huntsman; Amin-Gehalt = 8.22 mmol NH₂/g) vorgelegt.

Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden aus einem Eintropftrichter 89.5 g 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.58 mmol NH_2/g auf.

Polyaldimin A2

In einem Rundkolben wurden 100.0 g α,ω -Polyoxypropylendiamin (Jeffamine[®] D-230, Huntsman; Amin-Gehalt = 8.22 mmol NH_2/g) vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden aus einem Eintropftrichter 75.0 g Isobutyraldehyd zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 5.66 mmol NH_2/g auf.

Polyaldimin A3

In einen Rundkolben mit Rückflusskühler und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 40.5 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 36.0 g Isobutyraldehyd, 100.0 g Laurinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren erwärmt, worauf sich Wasser abzuscheiden begann. Nach vier Stunden wurde die Apparatur im Wasserstrahlvakuum evakuiert. Es sammelten sich insgesamt rund 35 mL Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, und aus einem Eintropftrichter wurden 48.6 g α,ω -Polyoxypropylendiamin (Jeffamine[®] D-230, Huntsman; Amin-Gehalt = 8.22 mmol NH_2/g) zugegeben. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile vollständig abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.17 mmol NH_2/g auf.

Polyaldimin A4

In einem Rundkolben wurden 100.0 α,ω -Polyoxypropylendiamin (Jeffamine[®] D-230, Huntsman; Amin-Gehalt = 8.22 mmol NH_2/g) vorgelegt.

Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 91.0 g Benzaldehyd zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene flüssige Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 4.65 mmol NH_2/g auf.

Polyaldimin A5

In einem Rundkolben wurden 50.0 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD, DuPont; Amin-Gehalt = 17.11 mmol NH_2/g) vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden tropfenweise 76.0 g 2,2-Dimethylpropanal zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Wasser im Wasserstrahlvakuum vollständig abdestilliert. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 7.86 mmol NH_2/g auf.

Herstellung der wasserhaltigen Komponente (B)

Ein ionische Gruppen enthaltendes organisches Polymer mit einem mittlerem Molekulargewicht von ca. 20'000 wurde durch Polyaddition von Isophorondiisocyanat (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) mit Polyol Caradol® ED56-11 (Shell), Aminoethylethanolamin und 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure in N-Methylpyrrolidon, anschliessender Neutralisation mit Triethylamin und Zugabe von Wasser bis zu einem Wassergehalt von 25 Gewichts-% hergestellt. Es wurde eine homogene Paste erhalten, die auch nach längerem Lagern unverändert blieb und kein Wasser abschied.

Die so hergestellte Paste wurde als zweite Komponente (B) für alle der im folgenden beschriebenen Beispiele 1 bis 15 verwendet.

Beispiele 1 bis 7

Beispiele 1 bis 7 belegen die Herstellung von erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen und ihre Verwendung als Klebstoffe.

a) Herstellung der ersten Komponente (A):

In einem Vakuummischer wurden 2500 g Prepolymer 1, 1000 g Prepolymer 2, 3500 g Kaolin, 2540 g Harnstoff-Verdickungsmittel, 50 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Silquest® A-187, OSi Crompton) und 10 g Benzoessäure unter Feuchtigkeitsausschluss zu einer knollenfreien, homogenen Paste verarbeitet.

Die Prepolymere 1 und 2 wurden wie folgt hergestellt:

Prepolymer 1: 1295 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 2585 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell), 620 g 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) und 500 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.03 Gewichts-%.

Prepolymer 2: 1230 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 615 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell) und 155 g Toluylendiisocyanat (TDI; Desmodur® T-80 P L, Bayer; 80:20-Mischung des 2,4- und des 2,6-Isomeren) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 1.54 Gewichts-%.

Das Harnstoff-Verdickungsmittel wurde wie folgt hergestellt:

In einem Vakuummischer wurden 3000 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF) und 480 g 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) vorgelegt und leicht aufgewärmt. Dann wurden unter starkem Rühren 270 g Monobutylamin langsam zugetropft. Die entstehende Paste wurde unter Vakuum und Kühlung eine Stunde weitergerührt.

Für die Herstellung der ersten Komponenten (A) jedes der Beispiele 1 bis 7 wurden anschliessend je 1000 g dieser Paste mit der in Tabelle 1 für das jeweilige Beispiel aufgeführten Menge Polyaldimin 1 versetzt (jeweils dem

angegebenen Verhältnis NH_2 / NCO entsprechend) und dieses unter Vakuum homogen eingemischt.

Tabelle 1: Menge Polyaldimin 1 und Verhältnis NH_2 / NCO in den ersten Komponenten (A) der Beispiele 1 bis 7.		
	g Polyaldimin 1 / 1000 g Paste	Verhältnis NH_2 / NCO
Beispiel 1 (A)	13.9	0.3
Beispiel 2 (A)	18.5	0.4
Beispiel 3 (A)	23.1	0.5
Beispiel 4 (A)	27.8	0.6
Beispiel 5 (A)	32.4	0.7
Beispiel 6 (A)	37.0	0.8
Beispiel 7 (A)	41.7	0.9

- 5 Die so erhaltenen ersten Komponenten (A) der Beispiele 1 bis 7 wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung in Aluminium-Kartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm abgefüllt, diese luftdicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert.

10 b) Prüfung der ersten Komponente (A):

Nach einem Tag wurden die ersten Komponenten (A) auf Auspresskraft, Hautbildungszeit und Durchhärtungsgeschwindigkeit geprüft; nach 7 Tagen wurde die Auspresskraft der ersten Komponenten (A) erneut gemessen.

- 15 Die Auspresskraft (APK) der ersten Komponenten (A) wurde an jeweils einer frisch geöffneten, raumtemperaturwarmen Kartusche ermittelt, wobei die Polyurethanzusammensetzung an der Kartuschenspitze bei 23 °C ohne Zumischung einer wasserhaltigen Komponente durch eine Öffnung von 5 mm gepresst wurde. Das Auspressen erfolgte durch eine Zugprüfmaschine mit
20 einer konstanten Geschwindigkeit von 60 mm/min. Die Veränderung der

Auspresskraft ist ein Mass für die Lagerstabilität einer Polyurethanzusammensetzung.

Die Hautbildungszeit wurde bestimmt, indem die Raumtemperaturwarmen ersten Komponenten (A) bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ohne Zumischung einer wasserhaltigen Komponente in einer Schichtdicke von 3 mm auf Pappkarton aufgetragen und dann die Zeit bestimmt wurde, die es dauerte, bis die aufgetragene Schicht beim leichten Antippen ihrer Oberfläche mittels einer Pipette aus LDPE keine Rückstände auf der Pipette mehr zurückliess.

Die Aushärtungsgeschwindigkeit der ersten Komponenten (A) wurde bestimmt bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit auf PTFE-Untergrund.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Auspresskraft, Hautbildungszeit und Aushärtungsgeschwindigkeit der ersten Komponenten (A) der Beispiele 1 bis 7.

	APK frisch ¹ (N)	APK gelagert ² (N)	Haut- bildungszeit (Min.)	Aushärtungsge- schwindigkeit (mm/Tag)
(Ref.) ³	621	820	180	3.0
Beispiel 1 (A)	612	801	60	3.2
Beispiel 2 (A)	595	788	50	3.3
Beispiel 3 (A)	586	786	42	3.5
Beispiel 4 (A)	586	774	35	3.4
Beispiel 5 (A)	572	757	31	3.4
Beispiel 6 (A)	550	734	28	3.2
Beispiel 7 (A)	534	731	26	3.2

¹ Auspresskraft nach einem Tag Lagerung bei 60 °C. ² Auspresskraft nach 7 Tagen Lagerung bei 60 °C. ³ (Ref.)=Referenzwert: Gleiche erste Komponente (A) wie für Beispiel 1 bis 7, aber ohne Einmischung von Polyaldimin 1 und Benzoesäure.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass die ersten Komponenten (A) der Beispiele 1 bis 7 unter Ausschluss von Feuchtigkeit über eine

ausgezeichnete Lagerstabilität verfügen (gleich gut oder besser als der nicht-Polyalimin-haltige Referenzklebstoff) sowie auch ohne Zumischung einer wasserhaltigen zweiten Komponente (B) aushärten.

5 c) Herstellung der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen:

Nach einem Tag Lagerung im Ofen bei 60 °C wurden die ersten Komponenten (A) auf 80 °C erwärmt und unter Beimischung der Raumtemperatur-warmen zweiten Komponente (B) appliziert.

10 Das Mischen der beiden Komponenten (A) und (B) erfolgte kontinuierlich während der Applikation mittels eines Dosierausatzes des Typs Sika® Boosters (erhältlich bei Sika Schweiz AG), bei dem die im integrierten Behälter vorhandene Substanz durch die zweite Komponente (B) ersetzt worden war. Der so modifizierte Sika® Booster wurde auf eine die erste
15 Komponente (A) des jeweiligen Beispiels enthaltende Kartusche aufgesetzt und passiv durch die Druckaufbeschlagung der Kartusche mittels einer handelsüblichen Kartuschenpresse betrieben. Auf die Austrittsöffnung des modifizierten Sika® Boosters wurde ein Statikmischer, mit einem Durchmesser von 16 mm und 6 Mischelementen, entsprechend einem Mischweg von 70
20 mm, aufgeschraubt. Durch diese Mischvorrichtung erfolgte die Vermischung der beiden Komponenten (A) und (B) der zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung im wesentlichen schichtenartig. Die Dosierung der zweiten Komponente (B) betrug 2 Gewichts-%, bezogen auf die erste Komponente (A).

25

d) Prüfung der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen als Klebstoffe:

Die erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung auf Offenzeit, Frühfestigkeit und Blasenbildung, auf mechanische Eigenschaften nach der
30 Aushärtung, sowie auf Haftungseigenschaften geprüft.

Zur Bestimmung der Offenzeit, d.h. der maximal möglichen Zeit, in der der Klebstoff nach seiner Applikation noch bearbeitet – etwa durch

Verstreichen oder Andrücken einer zu verklebenden Festkörperoberfläche oder eines Artikels – werden kann, wurde der Klebstoff in Form einer Dreiecksraupe von ca. 1 cm Querschnitt auf eine LDPE-Folie aufgetragen und dann die Raupe in regelmässigen zeitlichen Abständen mit je einem Glasplättchen, das
5 vor Gebrauch mit Sika® Aktivator (erhältlich bei Sika Schweiz AG) vorbehandelt und während 10 Minuten abgelüftet wurde, belegt, das Glasplättchen unverzüglich auf eine Klebe-Dicke von ca. 5 mm eingepresst und mit der zwischen Raupenapplikation und Einpressen des Plättchens vergangenen Zeit beschriftet. Nach der Aushärtung während einem Tag bei 23
10 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit wurde die Haftung zwischen Klebstoff und Glas, durch Abziehen der Klebstoffschicht wie weiter unten beschrieben, bestimmt. Das letzte der Glasplättchen, das noch ein vollständig kohäsives Haftungsbild zeigte, gab dann die Offenzeit an.

Die Frühfestigkeit wurde wie folgt bestimmt. Zuerst wurden zwei Glas-
15 plättchen der Dimension 40 x 100 x 6 mm auf der zu verklebenden Seite mit Sika® Aktivator (erhältlich bei Sika Schweiz AG) vorbehandelt. Nach einer Ablüftezeit von 10 Minuten wurde der Klebstoff als Dreiecksraupe entlang der Längskante auf einem der Glasplättchen aufgetragen. Nach ca. einer Minute wurde der applizierte Klebstoff unter Verwendung des zweiten Glasplättchens
20 mittels einer Zugmaschine (Zwick) auf 5 mm Kleb-Dicke verpresst (entsprechend einer Verklebungsbreite von ca. 1 cm), dann bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Jeweils nach 60, 120 und 240 Minuten wurden pro Ansatz je drei der verklebten Glasplättchen mit einer Zuggeschwindigkeit von 200 mm/min auseinandergezogen, die maximale Kraft
25 hierfür in N/cm Raupenlänge registriert und über die drei Proben gemittelt.

Die Blasenbildung wurde folgendermassen bestimmt. Der Klebstoff wurde als Dreiecksraupe von ca. 1 cm Durchmesser auf ein Glasplättchen, das vor Gebrauch mit Sika® Aktivator (erhältlich bei Sika Schweiz AG) vorbehandelt und während 10 Minuten abgelüftet wurde, aufgetragen, die
30 Dreiecksraupe die Raupe mit einem LDPE-Streifen belegt und diesen auf 5 mm Klebstoff-Dicke eingedrückt. Nach Aushärtung des Klebstoffs während einem Tag bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit wurde der Klebstoff aufgeschnitten und qualitativ anhand der Menge der von Auge sichtbaren

Blasen, sowohl im Klebstoff als auch in der Klebefläche zwischen Glas und Klebstoff, beurteilt.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

5

Tabelle 3: Offenzeit, Frühfestigkeit und Blasenbildung der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 7.

	Offenzeit (Min.)	Frühfestigkeit (N/cm)			Blasen- bildung
		nach 60 Min.	nach 120 Min.	nach 240 Min.	
(Ref.) ⁴	>30	1.8	2.2	7.1	keine
Beispiel 1	28	3.6	5.8	14.8	keine
Beispiel 2	24	7.3	13.6	25.7	keine
Beispiel 3	22	10.7	32.4	70.9	keine
Beispiel 4	22	23.0	70.2	152.0	keine
Beispiel 5	20	30.9	83.6	166.0	keine
Beispiel 6	20	30.5	85.3	169.3	keine
Beispiel 7	18	30.2	85.8	169.7	keine

⁴ (Ref.)=Referenzwert: Gleicher Klebstoff wie für Beispiel 1 bis 7, aber erste Komponente (A) ohne Polyaldimin 1 und Benzoessäure.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 7, im Gegensatz zum nicht Polyaldimin-haltigen Referenzklebstoff, über gute bis hervorragende Frühfestigkeitswerte, nach einer bis 4 Stunden nach ihrer Applikation, verfügen. Besonders ausgeprägt ist dies für die Beispiele 3 bis 7, insbesondere 4 bis 7 (Verhältnis NH_2 / NCO = 0.6 bis 0.9), welche nach 4 Stunden Frühfestigkeitswerte aufweisen, die nahe an die Werte für die Festigkeit nach vollständiger Aushärtung herankommen. Der schnelle Festigkeitsaufbau geht dabei nicht zulasten der Offenzeit, die für alle Beispiele ausreichend lange ist für eine praktikable Verarbeitung. Ebenso kommt es trotz sehr schneller Härtingsreaktion nicht zur Bildung von störenden Gasblasen, wie sie sonst in schnellen feuchtigkeitshärtenden Polyurethanzusammen-

setzungen oft auftreten und dort häufig zu Einbussen in den mechanischen Eigenschaften und in der Haftung führen.

Die mechanischen Eigenschaften der Klebstoffe wurden bestimmt, indem der Klebstoff als Film von ca. 2 mm Dicke auf PTFE-Unterlage
 5 aufgetragen wurde, der Film während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärtet wurde und dann gemäss DIN EN 53504 auf Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul bei 0.5 bis 5% Dehnung geprüft wurde (Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min).

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 4
 10 aufgeführt.

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 7.				
	Zugfestigkeit (MPa)	E-Modul (MPa)	Zugscherfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%)
(Ref.) ⁵	4.6	3.7	2.2	220
Beispiel 1	4.5	3.4	2.7	250
Beispiel 2	4.3	3.4	3.0	230
Beispiel 3	4.6	3.6	3.1	250
Beispiel 4	4.5	3.3	3.2	250
Beispiel 5	4.5	3.3	3.0	250
Beispiel 6	4.5	3.3	3.5	280
Beispiel 7	4.5	3.4	3.6	260

⁵ (Ref.)=Referenzwert: Gleicher Klebstoff wie für Beispiel 1 bis 7, aber erste Komponente (A) ohne Polyaldimin 1 und Benzoesäure.

15 Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass die erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 7 nach vollständiger Aushärtung über sehr gute Werte für die mechanischen Eigenschaften verfügen. Die Werte unterscheiden sich dabei für alle Beispiele, unabhängig vom gewählten Verhältnis NH₂ / NCO, nur geringfügig von jenen

für den nicht Polyaldimin-haltigen Referenzklebstoff; insbesondere tritt kein unerwünschter Anstieg der Werte für das E-Modul auf.

Für die Haftungsversuche wurde die jeweilige Festkörperoberfläche mit Isopropanol vorgereinigt (Acrylatdecklack, Autocryl Pluss weiss, Akzo Nobel) bzw. mit Schleifwolle angeschliffen (Aluminium roh, AlMgSi1, Firma Rocholl, Schönbrunn, Deutschland; schmelztauchverzinkter Stahl, roh, feuerverzinkt ST 02 Z 275-NA, Rocholl), mit Sika® Aktivator (erhältlich bei Sika Schweiz AG) vorbehandelt und dann, nach 10 Minuten Ablüfzeit, der Klebstoff als Dreiecksraupe von ca. 1 cm Durchmesser appliziert, die Raupe mit einem LDPE-Streifen belegt und diesen leicht angedrückt. Nach 7 Tagen bei Lagerung bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit (in Tabelle 5 als „RT“ angegeben) und weiteren 7 Tagen bei 70 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit (in Tabelle 5 als „KK“ (Kondenswasserklima) angegeben) wurde die Haftung mittels „Raupentest“ getestet. Hierbei wird am Ende knapp über der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange festgehalten und von der Oberfläche gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der Raupe auf die Zangenspitze, sowie Plazieren eines Schnittes senkrecht zur Raupenziehrichtung bis auf die blanke Oberfläche. Die Raupenabziehgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss (Schnittabstand ca. 2 bis 3 mm). Die Teststrecke muss mindestens 8 cm betragen. Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt anhand des nach dem Abziehen der Raupe auf der Oberfläche zurückbleibenden Klebstoffs (Kohäsionsbruch), und zwar durch Abschätzen der kohäsiven Anteils der Haftfläche, gemäss folgender Skala: ...

- 1 = mehr als 95% Kohäsionsbruch
- 2 = 75 – 95% Kohäsionsbruch
- 3 = 25 – 75% Kohäsionsbruch
- 4 = weniger als 25% Kohäsionsbruch
- 5 = adhäsiver Bruch

Testresultate mit Kohäsionsbruchwerten von weniger als 75% gelten als ungenügend.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Haftung der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 7 auf verschiedenen Festkörperoberflächen.						
	Acryl-Decklack		Aluminium		Stahl	
	RT	KK	RT	KK	RT	KK
(Ref.) ⁶	1	1	1	1	1	1
Beispiel 1	1	1	1	1	1	1
Beispiel 3	1	1	1	1	1	1
Beispiel 5	2	1	1	1	1	1

⁶ (Ref.)=Referenzwert: Gleicher Klebstoff wie für Beispiel 1 bis 7, aber erste Komponente (A) ohne Polyaldimin 1 und Benzoessäure.

Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass die erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 7 eine hervorragende Haftung auf verschiedenen Untergründen aufweisen. Trotz dem sehr raschen Festigkeitsaufbau, der bei üblichen feuchtigkeitshärtenden Polyurethanzusammensetzungen bekannterweise oft zu Haftungseinbussen führt, unterscheiden sie sich damit in ihrem Haftungsverhalten nicht vom ohne Polyaldimin formulierten Referenzklebstoff.

15

Vergleichsbeispiel 8 (Comp. 8)

Wie für die Beispiele 1 bis 7 beschrieben wurden 1250 g Prepolymer 1, 500 g Prepolymer 2, 1750 g Kaolin, 1240 g Harnstoff-Verdickungsmittel, 25 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Silquest® A-187, OSI Crompton) und 50 g der Katalysatorlösung 1 zu einer homogenen Paste verarbeitet.

20

Die Prepolymere 1 und 2 und das Harnstoff-Verdickungsmittel wurden wie in den Beispielen 1 bis 7 beschrieben hergestellt.

Die Katalysatorlösung 1 wurde wie folgt hergestellt:

10 g 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) und 1 g Dibutylzinndilaurat (DBTDL; Metatin® Katalysator 712, Acima / Rohm & Haas; Zinn-Gehalt 18.5 Gewichts-%) wurden mit 89 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF) vermengt und zu einer homogenen Lösung vermischt.

Die so erhaltene erste Komponente (A) wurde unmittelbar nach der Herstellung in Aluminium-Kartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm abgefüllt, diese luftdicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert. Nach einem Tag wurde die erste Komponente (A) auf Auspresskraft geprüft, wie in den Beispielen 1 bis 7 beschrieben. Nach 7 Tagen wurde die Auspresskraft erneut gemessen.

Nach einem Tag Lagerung im Ofen bei 60 °C wurde die erste Komponente (A) auf 80 °C erwärmt und unter Beimischung der raumtemperaturwarmen zweiten Komponente (B) appliziert, wie für die Beispiele 1 bis 7 beschrieben. Der dadurch erhaltene Klebstoff wurde auf Frühfestigkeit und Blasenbildung geprüft, wie für die Beispiele 1 bis 7 beschrieben.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Eigenschaften der ersten Komponente (A) und der zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung des Vergleichsbeispiels Comp. 8.				
	APK frisch/ Komp. (A) (N)	APK gelagert ⁸ Komp. (A) (N)	Frühfestigkeit nach 240 min. (N/cm)	Blasenbildung
Comp. 8	603	860	35.3	sehr viele ⁹

⁷ Auspresskraft nach einem Tag Lagerung bei 60 °C. ⁸ Auspresskraft nach 7 Tagen Lagerung bei 60 °C. ⁹ Blasen befinden sich vor allem in der Klebefläche zwischen Glas und Klebstoff (führt zu Adhäsivbruch bei Belastung).

25

Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen, dass die zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung des Vergleichsbeispiels 8, welche durch konventionelle NCO-Katalyse mittels Amin-/Zinn-Katalysator beschleunigt ist,

bei der Applikation stark zur Blasenbildung neigt. Dadurch ist der Klebstoff in seinen mechanischen Eigenschaften nach der Aushärtung und vor allem auch in seinen Haftungseigenschaften (Adhäsionskraft) massiv beeinträchtigt, was zum Funktionsversagen einer Klebeverbindung führen kann.

5

Vergleichsbeispiele 9 bis 12 (Comp. 9 bis Comp. 12)

Wie für Beispiele 1 bis 7 beschrieben wurden 1250 g Prepolymer 1, 500 g Prepolymer 2, 1750 g Kaolin, 1240 g Harnstoff-Verdickungsmittel, 25 g
10 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan (Silquest® A-187, OSi Crompton) und 10 g Benzoesäure zu einer homogenen Paste verarbeitet.

Die Prepolymere 1 und 2 und das Harnstoff-Verdickungsmittel wurden wie in den Beispielen 1 bis 7 beschrieben hergestellt.

15 Für jedes der Vergleichsbeispiele Comp. 9 bis Comp. 12 wurden anschliessend je 1000 g dieser Paste mit der in Tabelle 7 für das jeweilige Beispiel aufgeführten Menge eines blockierten Härtungsmittels versetzt (für alle Beispiele im Verhältnis $\text{NH}_2 / \text{NCO} = 0.70$) und dieser unter Vakuum und Feuchtigkeitsschluss homogen eingemischt.

20

Die so erhaltenen ersten Komponenten (A) wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung in Aluminium-Kartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm abgefüllt, diese luftdicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert. Nach einem Tag wurden die ersten Komponenten (A) auf Auspresskraft geprüft, wie
25 in den Beispielen 1 bis 7 beschrieben. Nach 7 Tagen wurde die Auspresskraft erneut gemessen.

Nach einem Tag Lagerung im Ofen bei 60 °C wurden die ersten Komponenten (A) auf 80 °C erwärmt und unter Beimischung der raumtemperaturwarmen zweiten Komponente (B) appliziert, wie für die
30 Beispiele 1 bis 7 beschrieben. Der dadurch erhaltene Klebstoff wurde auf Blasenbildung geprüft, wie für die Beispiele 1 bis 7 beschrieben.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Typ und Menge blockiertes Härtungsmittel in der ersten Komponente (A), Auspresskraft und Blasenbildung der zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Vergleichsbeispiele Comp. 9 bis Comp. 12.					
	blockiertes Härtungsmittel in Komp. (A)	g Härtungsmittel/1000 g Paste	APK Komp. (A) frisch ¹⁰ (N)	APK Komp. (A) gelagert ¹¹ (N)	Blasenbildung
Comp. 9	Polyaldimin 2	20.3	1290	>2500	keine
Comp. 10	Polyketimin ¹²	19.3	1750	>2500	keine
Comp. 11	Polyoxazolidin ¹ 3	27.9	1330	>2500	keine
Comp. 12	Ethylendiamin / Molekularsieb ¹⁴	69.0	580	780	viele

¹⁰ Auspresskraft nach einem Tag Lagerung bei 60 °C. ¹¹ Auspresskraft nach 7 Tagen Lagerung bei 60 °C. ¹² Isophorondi(methyl-isobutyl-ketimin), CAS 66230-21-5 (Desmophen® LS 2965, Bayer). ¹³ Härter OZ (Bayer). ¹⁴ Hergestellt durch Suspensieren von 10 g Ethylendiamin und 90 g aktiviertes Molekularsieb (4Å) in 100 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF) und Rühren während 2 Tagen bei 23 °C.

Die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen, dass die zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Vergleichbeispiele Comp. 9 bis Comp. 12 gegenüber den erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 7 allesamt-Schwächen aufweisen. Die zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Vergleichsbeispiele Comp. 9 bis Comp. 11 härten zwar blasenfrei aus; ihre ersten Komponenten (A) sind aber allesamt nicht lagerstabil, weil sie als blockierte Härtungsmittel Substanzen enthalten, die auch in Abwesenheit von Wasser mit aromatischen Isocyanaten reagieren. Das im Vergleichsbeispiel Comp. 9 verwendete Polyaldimin 2 ist aus einem Aldehyd aufgebaut, welcher in α -Stellung zur Formylgruppe eine C-H-Gruppierung aufweist. In den Vergleichsbeispielen Comp. 10 und Comp. 11 sind zwei von der Anwendung in PUR-Lacken bekannte blockierte Härtungsmittel enthalten, in Vergleichsbeispiel Comp. 10

ein Polyketimin und in Vergleichsbeispiel Comp. 11 ein Polyoxazolidin. Im Vergleichsbeispiel Comp. 12 wiederum ist die erste Komponente (A), die als blockiertes Härtungsmittel ein an Molekularsieb gebundenes Diamin enthält, zwar lagerstabil; der nach der Einmischung der zweiten Komponente (B) erhaltene Klebstoff neigt aber zur Blasenbildung, welche seine mechanischen Eigenschaften nach der Aushärtung beeinträchtigen und Schwächen im Haftungsverhalten zur Folge haben.

Beispiel 13

10 Dieses Beispiel belegt die Herstellung einer erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung und ihre Verwendung als Klebstoff.

In einem Vakuummischer wurden 1000 g Prepolymer 1, 1250 g Prepolymer 3, 1250 g Russ, 600 g Kaolin, 250 g Diisodecylphthalat (DIDP; 15 Palatinol® Z, BASF), 300 g Harnstoff-Verdickungsmittel, 25 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Silquest® A-187, OSI Crompton), 325 g Polyaldimin 3 (d.h. $\text{NH}_2/\text{NCO} = 0.66$) und 5 g Benzoesäure unter Feuchtigkeitsausschluss zu einer knollenfreien, homogenen Paste verarbeitet.

Das Prepolymer 1 und das Harnstoff-Verdickungsmittel wurden wie in 20 Beispiel 1 beschrieben hergestellt.

Das Prepolymer 3 wurde wie folgt hergestellt:

1770 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer) und 230 g 4,4'-Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethan-prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch 25 bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 1.97 Gewichts-%.

Die so erhaltene erste Komponente (A) wurde unmittelbar nach der Herstellung in Aluminium-Kartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm abgefüllt, diese luftdicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert. Nach 30 einem Tag wurde die erste Komponente (A) auf Auspresskraft geprüft, wie in den Beispielen 1 bis 7 beschrieben. Nach 7 Tagen wurde die Auspresskraft erneut gemessen.

Nach einem Tag Lagerung im Ofen bei 60 °C wurde die erste Komponente (A) auf 80 °C erwärmt und unter Beimischung der Raumtemperatur-warmen zweiten Komponente (B) appliziert, wie für die Beispiele 1 bis 7 beschrieben. Der dadurch erhaltene erfindungsgemässe Klebstoff wurde auf Blasenbildung sowie auf seine mechanischen Eigenschaften nach der Aushärtung geprüft, wie für die Beispiele 1 bis 7 beschrieben.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

10

Tabelle 8: Auspresskraft der ersten Komponente (A), Blasenbildung und mechanische Eigenschaften der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung des Beispiels 13.

	APK Komp. (A) frisch ¹⁵ (N)	APK Komp. (A) gelagert ¹⁶ (N)	Blasen- bildung	Zugfe- stigkeit (MPa)	E- Modul (MPa)	Bruch- dehnung (%)
(Ref.) ¹⁷	1220	1740	viele	8.1	7.3	360
Beispiel 13	1115	1580	keine	7.9	6.8	500

¹⁵ Auspresskraft nach einem Tag Lagerung bei 60 °C. ¹⁶ Auspresskraft nach 7 Tagen Lagerung bei 60 °C. ¹⁷ (Ref.)=Referenzwert: Gleicher Klebstoff wie für Beispiel 13, aber erste Komponente (A) ohne Polyaldimin 1 und Benzoessäure, dafür mit zusätzlich 150 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF) sowie mit 50 g Katalysator-Lösung 1 gemäss Beispiel 8.

Die Ergebnisse in Tabelle 8 zeigen, dass die erste Komponente (A) der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung des Beispiels 13 über eine ähnlich gute Lagerstabilität verfügt wie die Polyaldimin-freie, durch konventionelle NCO-Katalyse mittels Amin-/Zinn-Katalysator beschleunigte erste Komponente (A) des Referenzklebstoffs. Im Gegensatz zum blasenanfälligen Referenzklebstoff härtet der erfindungsgemässe Klebstoff völlig blasenfrei aus. Er verfügt nach vollständiger Aushärtung über sehr gute Werte für die mechanischen Eigenschaften. Die Werte unterscheiden sich dabei nur geringfügig von jenen

25

für den Referenzklebstoff; insbesondere tritt kein unerwünschter Anstieg der Werte für das E-Modul auf. Der Klebstoff des Beispiels 13 weist zu keiner Zeit einen störenden Geruch auf.

5 Beispiele 14 und 15

Diese Beispiele belegen die Herstellung von erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen und ihre Verwendung als Klebstoffe.

Wie für Beispiel 13 beschrieben wurden 1000 g Prepolymer 1, 1250 g
 10 Prepolymer 3, 1250 g Russ, 600 g Kaolin, 250 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF), 300 g Harnstoff-Verdickungsmittel und 25 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Silquest® A-187, OSi Crompton) unter Feuchtigkeitsausschluss zu einer homogenen Paste verarbeitet.

Das Prepolymer 1 und das Harnstoff-Verdickungsmittel wurden wie in
 15 Beispiel 1, das Prepolymer 3 wie in Beispiel 13 beschrieben hergestellt.

Für die Herstellung der ersten Komponenten (A) jedes der Beispiele 14 und 15 wurden anschliessend je 1000 g dieser Paste mit der in Tabelle 9 für das jeweilige Beispiel aufgeführten Typ und Menge an Säurekatalysator und Polyaldimin versetzt (jeweils dem angegebenen Verhältnis NH_2 / NCO
 20 entsprechend) und diese unter Vakuum homogen eingemischt.

Tabelle 9: Typ und Menge Säurekatalysator und Polyaldimin, sowie Verhältnis NH_2 / NCO in den ersten Komponenten (A) der Beispiele 14 und 15.

	Säurekatalysator, g/1000 g Paste	Polyaldimin, g/1000 g Paste	Verhältnis NH_2 / NCO
Beispiel 14 (A)	Salicylsäure, 5	Polyaldimin 4, 32.4	0.66
Beispiel 15 (A)	Benzoessäure, 5	Polyaldimin 5, 19.2	0.66

Die so erhaltenen ersten Komponenten (A) wurden unmittelbar nach der Herstellung in Aluminium-Kartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm
 25 abgefüllt, diese luftdicht verschlossen und im Ofen bei 60 °C gelagert. Nach einem Tag wurden die ersten Komponenten (A) auf Auspresskraft geprüft, wie

in den Beispielen 1 bis 7 beschrieben. Nach 7 Tagen wurde die Auspresskraft erneut gemessen.

Nach einem Tag Lagerung im Ofen bei 60 °C wurden die ersten Komponenten (A) auf 80 °C erwärmt und jeweils unter Beimischung der raumtemperaturwarmen zweiten Komponente (B) appliziert, wie für die Beispiele 1 bis 7 beschrieben. Die dadurch erhaltenen erfindungsgemässen Klebstoffe wurden auf Blasenbildung sowie auf ihre mechanischen Eigenschaften nach der Aushärtung geprüft, wie für die Beispiele 1 bis 7 beschrieben.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Prüfungen sind in der Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Auspresskraft der ersten Komponenten (A), Blasenbildung und mechanische Eigenschaften der erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 14 und 15.

	APK Komp. (A) frisch ¹⁸ (N)	APK Komp. (A) gelagert ¹⁹ (N)	Blasen- bildung	Zugfe- stigkeit (MPa)	E- Modul (MPa)	Bruch- dehnung (%)
Beispiel 14	1140	1600	keine	7.7	6.2	620
Beispiel 15	1180	1620	keine	8.9	8.0	490

¹⁸ Auspresskraft nach einem Tag Lagerung bei 60 °C. ¹⁹ Auspresskraft nach 7 Tagen Lagerung bei 60 °C.

15

Die Ergebnisse in Tabelle 10 zeigen, dass die ersten Komponenten (A) der Beispiele 14 und 15 über eine gute Lagerstabilität verfügen. Die erfindungsgemässen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Beispiele 14 und 15 härteten völlig blasenfrei aus und verfügen nach vollständiger Aushärtung über sehr gute Werte für die mechanischen Eigenschaften.

20

Patentansprüche

1. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung, bei welcher die erste Komponente (A)

5 - mindestens ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyol

und

10

- mindestens ein Polyaldimin, welches erhältlich ist aus mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd, der in α -Stellung zur Carbonylgruppe keine C-H-Gruppierung aufweist,

15

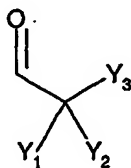
enthält;

und die zweite Komponente (B)

Wasser an ein Trägermaterial gebunden enthält.

20

2. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd die Formel



aufweist,

25

wobei

Y₁, Y₂, Y₃ unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte, Alkyl- oder Arylalkyl-Gruppen darstellen,

oder

Y₁ eine Oxy-Gruppe O-Y₄ darstellt, wobei Y₄ eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl- oder Arylalkyl- oder Aryl-Gruppe darstellt,

und

Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylalkyl-Gruppen, die gegebenenfalls jeweils substituiert sein können, darstellen,

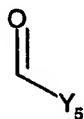
oder

Y₁ und Y₂ miteinander zu einem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring verbunden sind, welcher eine Ringgrösse zwischen 5 und 8, bevorzugt 6, Atomen, und gegebenenfalls eine oder zwei einfach ungesättigte Bindungen aufweist,

und

Y₃ eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl- oder Arylalkyl-Gruppe darstellt.

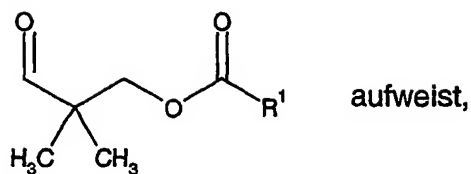
3. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd die Formel



aufweist,

wobei Y₅ eine, gegebenenfalls substituierte, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe darstellt, welche eine Ringgrösse zwischen 5 und 8, bevorzugt 6, Atomen aufweist.

4. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd die Formel

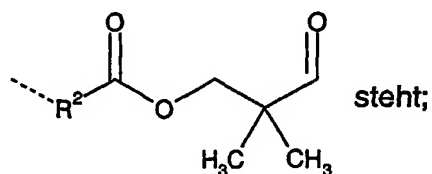


wobei R^1

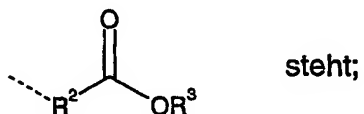
entweder für

5 eine lineare oder verzweigte Alkylkette, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette steht;

10 oder für



oder für



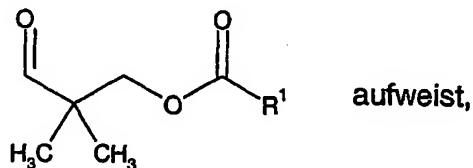
15 wobei R^2 für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylkette, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoff-

20 kette steht,

und

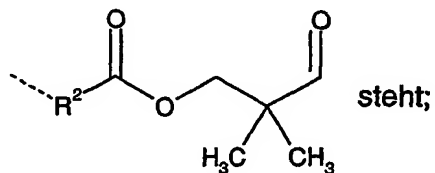
R^3 für eine lineare oder verzweigte Alkylkette steht.

5. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd die Formel

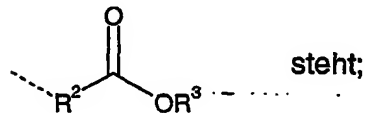


- 5 wobei R¹ entweder für
eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 11 bis 30
Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Hetero-
atom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder
für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder ver-
zweigte Kohlenwasserstoffkette mit 11 bis 30 Kohlenstoffatomen
steht;

oder für



oder für



15

- wobei R² für eine lineare oder verzweigte oder cyclische
Alkylkette mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit
mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens
einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach
ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasser-
stoffkette mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
und
- 20

R^3 für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht.

6. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 4
oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der für die Herstellung des
Polyaldimins verwendete Aldehyd durch eine Veresterungsreaktion von
3-Hydroxypivalaldehyd mit einer Carbonsäure erhältlich ist, insbesondere
ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei 3-Hydroxypivalaldehyd
gegebenenfalls in situ aus Formaldehyd, beziehungsweise
Paraformaldehyd, und Isobutyraldehyd hergestellt wird.
7. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass die für die Herstellung des Aldehyds
verwendete Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend
Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure,
Linolsäure, Linolensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und
Sebacinsäure.
8. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das
Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen ausgewählt ist aus
der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexamethyldiamin, MPMD, DAMP,
IPDA, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,3-Xylyldiamin, 1,3-Bis-
(aminomethyl)cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-
amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo-
[5.2.1.0^{2,6}]decan, 1,4-Diamino-2,2,6-trimethylcyclohexan, Polyoxyalkylen-
Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, insbesondere
Jeffamine[®] EDR-148, Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400 und
Jeffamine[®] T-403, sowie Mischungen von zwei oder mehr der
vorgenannten Polyamine.
9. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die

Herstellung des Polyaldimins der Aldehyd stöchiometrisch oder im stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf die primären Aminogruppen des Polyamins eingesetzt wird.

- 5 10. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol für die Herstellung des Polyurethanprepolymers eine mittlere OH-Funktionalität von 1.6 bis 3 aufweist.
- 10 11. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxyalkylenpolyol, insbesondere ein Polyoxyalkylendiol oder -triol, insbesondere ein Polyoxypropylendiol oder -triol oder ein EO-endcapped Polyoxypropylendiol oder -triol ist.
- 15 12. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxyalkylenpolyol mit einem Ungesättigtheitsgrad < 0.02 mEq/g und einem Molekulargewicht M_n von 1'000 bis 30'000 g/mol ist.
- 20 13. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein mittels DMC-Katalyse hergestelltes Polyol ist.
- 25 14. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanprepolymer und das Polyaldimin im Verhältnis von 0.1 bis 1.1, insbesondere von 0.5 bis 1.1, bevorzugt im Verhältnis von 0.6 bis 0.9 Equivalent Aldimingruppen pro Equivalent Isocyanatgruppen vorliegen.
- 30 15. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das

Trägermaterial der zweiten Komponente (B) ein ionische Gruppen aufweisendes Polymer ist.

- 5 16. Verfahren zum Mischen einer zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischverhältnis der ersten Komponente (A) zur zweiten Komponente (B) so gewählt ist, dass das Verhältnis Equivalent Wasser zu Equivalent Aldimingruppen 0.5 bis 10.0, insbesondere 1.0 bis 5.0, beträgt.
- 10 17. Verfahren zum Mischen gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei Komponenten im wesentlichen homogen gemischt werden.
- 15 18. Verfahren zum Mischen gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei Komponenten im wesentlichen schichtenartig gemischt werden.
- 20 19. Verfahren zum Mischen gemäss einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der zwei Komponenten (A) und (B) mittels eines zwei ineinander greifende Dosierrotoren enthaltenden Dosieraufsatzes, sowie gegebenenfalls zusätzlich mittels eines an der Austrittsöffnung dieses Dosieraufsatzes angebrachten Statikmischers, erfolgt.
- 25 20. Verfahren der Applikation einer zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:
- Mischen der zwei Komponenten (A) und (B) ...
 - Kontaktieren mindestens einer Festkörperoberfläche mit der gemischten
 - 30 Polyurethanzusammensetzung
 - Aushärtung der gemischten Polyurethanzusammensetzung.

21. Verfahren der Applikation gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Kontaktieren der Festkörperoberfläche als Auftrag einer Raupe auf die Oberfläche erfolgt.
- 5 22. Verfahren der Applikation gemäss Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der zwei Komponenten (A) und (B) mittels eines zwei ineinander greifende Dosierrotoren enthaltenden Dosieraufsatzes, sowie gegebenenfalls zusätzlich mittels eines an der Austrittsöffnung dieses Dosieraufsatzes angebrachten Statikmischers, erfolgt.
- 10 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Dosieraufsatz auf eine handelsübliche Kartusche aufgesetzt wird, welche die erste Komponente (A) enthält, und die zweite Komponente (B) in einem im Dosieraufsatz integrierten Behälter vorhanden ist.
- 15 24. Verwendung einer zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15 als Klebstoff, Dichtstoff oder Belag, insbesondere als Klebstoff oder Dichtstoff.
- 20 25. Verfahren zur Herstellung einer zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt der Herstellung eines Polyaldimins aus einem Aldehyd und einem Polyamin beinhaltet.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 03/00456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/32 C09J175/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 477 060 A (BOSTIK LTD ;BOSTIK GMBH (DE); BOSTIK FRANCE (FR); BOSTIK AB (SE)) 25 March 1992 (1992-03-25) claims 1,11-13,25	1-25
Y	EP 0 678 544 A (SIKA AG) 25 October 1995 (1995-10-25) column 11, line 56 -column 12, line 6; claims 8-11	1-25
Y	EP 0 469 751 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 5 February 1992 (1992-02-05) claims 1-4,7	1-25
Y	US 6 136 942 A (BUETIKOFER PIERRE-ANDRE ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) claims 1-12	1-25
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2003

Date of mailing of the international search report

14/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheuer, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00456

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 853 454 A (MERGER FRANZ ET AL) 1 August 1989 (1989-08-01) claim 1	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00456

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0477060	A	25-03-1992	DE 4028704 A1 AU 641274 B2 AU 8371791 A EP 0477060 A1 JP 4314777 A US 5194488 A US 5611956 A ZA 9106660 A	12-03-1992 16-09-1993 12-03-1992 25-03-1992 05-11-1992 16-03-1993 18-03-1997 27-05-1992
EP 0678544	A	25-10-1995	AT 197165 T DE 59508797 D1 DK 678544 T3 EP 0678544 A1 ES 2151936 T3 JP 8048964 A PT 678544 T US 5894071 A	15-11-2000 30-11-2000 02-01-2001 25-10-1995 16-01-2001 20-02-1996 30-03-2001 13-04-1999
EP 0469751	A	05-02-1992	DE 69109762 D1 DE 69109762 T2 EP 0469751 A1 JP 3107412 B2 JP 4226522 A JP 3207216 B2 JP 4279620 A KR 9706961 B1 US 5087661 A	22-06-1995 21-12-1995 05-02-1992 06-11-2000 17-08-1992 10-09-2001 05-10-1992 01-05-1997 11-02-1992
US 6136942	A	24-10-2000	EP 0947529 A1 JP 11322893 A	06-10-1999 26-11-1999
US 4853454	A	01-08-1989	DE 3624924 A1 EP 0254177 A2	28-01-1988 27-01-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00456

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/10 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/32 C09J175/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 477 060 A (BOSTIK LTD ; BOSTIK GMBH (DE); BOSTIK FRANCE (FR); BOSTIK AB (SE)) 25. März 1992 (1992-03-25) Ansprüche 1, 11-13, 25	1-25
Y	EP 0 678 544 A (SIKA AG) 25. Oktober 1995 (1995-10-25) Spalte 11, Zeile 56 - Spalte 12, Zeile 6; Ansprüche 8-11	1-25
Y	EP 0 469 751 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 5. Februar 1992 (1992-02-05) Ansprüche 1-4, 7	1-25
Y	US 6 136 942 A (BUETIKOFER PIERRE-ANDRE ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Ansprüche 1-12	1-25
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. Mai 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 14/05/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Scheuer, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00456

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>US 4 853 454 A (MERGER FRANZ ET AL)</p> <p>1. August 1989 (1989-08-01)</p> <p>Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00456

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0477060	A	25-03-1992	DE 4028704 A1	12-03-1992
			AU 641274 B2	16-09-1993
			AU 8371791 A	12-03-1992
			EP 0477060 A1	25-03-1992
			JP 4314777 A	05-11-1992
			US 5194488 A	16-03-1993
			US 5611956 A	18-03-1997
			ZA 9106660 A	27-05-1992
EP 0678544	A	25-10-1995	AT 197165 T	15-11-2000
			DE 59508797 D1	30-11-2000
			DK 678544 T3	02-01-2001
			EP 0678544 A1	25-10-1995
			ES 2151936 T3	16-01-2001
			JP 8048964 A	20-02-1996
			PT 678544 T	30-03-2001
			US 5894071 A	13-04-1999
EP 0469751	A	05-02-1992	DE 69109762 D1	22-06-1995
			DE 69109762 T2	21-12-1995
			EP 0469751 A1	05-02-1992
			JP 3107412 B2	06-11-2000
			JP 4226522 A	17-08-1992
			JP 3207216 B2	10-09-2001
			JP 4279620 A	05-10-1992
			KR 9706961 B1	01-05-1997
US 6136942	A	24-10-2000	US 5087661 A	11-02-1992
US 4853454	A	01-08-1989	EP 0947529 A1	06-10-1999
			JP 11322893 A	26-11-1999
US 4853454	A	01-08-1989	DE 3624924 A1	28-01-1988
			EP 0254177 A2	27-01-1988

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.